

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-172382

(43)Date of publication of application : 07.07.1989

(51)Int.Cl.

C07D339/06

C07D343/00

C07D345/00

C07D421/04

H01M 4/02

H01M 4/60

(21)Application number : 62-328898 (71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 25.12.1987 (72)Inventor : TAKAHASHI MITSUO
KAWASAKI YOSHIAKI
KIMURA YASUHIRO

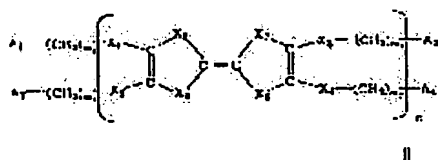
(54) CHARGE-TRANSFER COMPLEX OF FULVALENE DERIVATIVE WITH IODINE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A charge-transfer complex, expressed by formula I (X1WX8 are sulfur, selenium or tellurium; R1WR4 are 3W10C alkyl, 6W20C aryl, etc., having secondary or tertiary carbon atom) and/or formula II (A1WA4 are H, Cl, alkyl, or I; m1 and m2 are integers of 3W10; n is 2W100) and consisting of 2W15mol. iodine based on 1mol. fulvalene derivative having partially or wholly crosslinked carbon atoms.

USE: An active material of positive poles in solid electrolytic cells or batteries.

PREPARATION: For example, lumps of sodium are added in small portions to ice-cold methanol and bis(carbonyldithio)tetrathiafulvalene is added thereto and reacted. Benzyl bromide is then dripped and reacted therewith to provide tetrathiabenzyltetrathiafulvalene, which is subsequently mixed with iodine and heated to afford the aimed charge-transfer complex of the fulvalene derivative with the iodine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-172382

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 D 339/06
343/00
345/00
421/04
H 01 M 4/02
4/60

識別記号

庁内整理番号

7822-4C
7822-4C
7822-4C
6761-4C
C-8424-5H
7239-5H

⑭ 公開 平成1年(1989)7月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体

⑯ 特 願 昭62-328898

⑰ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑱ 発 明 者 高 橋 三 雄 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 川 崎 由 明 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 木 村 康 弘 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外3名

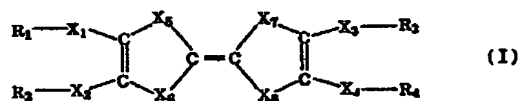
明 細 書

1. 発明の名称

フルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体

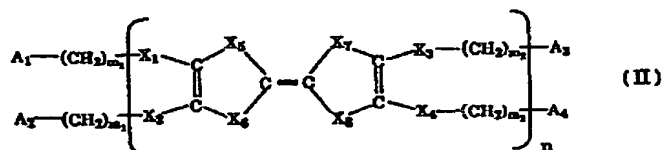
2. 特許請求の範囲

(i) 下記式(I)



(式中、 $X_1 \sim X_8$ は、それぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表わし、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数3~10個のアルキル基、2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数3~10個のアルケニル基、又は、炭素数6~20個のアリール基もしくはアラルキル基を表わす。)

で表わされるフルバレン誘導体、及び/又は下記式(II)



(式中、 $X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又は、テルル原子を表わし、 $A_1 \sim A_4$ はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、 m_1 及び m_2 はそれぞれ独立して3~10の整数、 n は、2~100を表わす。) で表わされ、 C_1, C_2, C_3, C_4 の一部又は全部が架橋されたフルバレン誘導体と、該式(I)のフルバレン誘導体1モル当り、もしくは、該式(II)のフルバレン誘導体の構成モノマー単位1モル当り2~15モルのヨウ素(I_2)から成る電荷移動錯体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウム、ナトリウム、アルミニウ

ム、マグネシウム等の軽金属を負極活物質に用いた固体電解質電池の正極活物質として有用な、フルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体に関する。
従来の技術

固体電解質電池は、正極活物質、負極活物質及び電解質のすべてが固体であるために、液漏れの心配がなく、又、薄型電池に容易に作成することができるなどの利点を有し、心臓のペースメーカー用電源や、コンピュータのメモリーバックアップ用電源として利用され、またその利用技術、用途も広がりつつある。

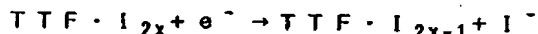
正極活物質としてヨウ素、負極活物質として、例えば、リチウムを用いた電池では、リチウムとヨウ素の反応によって正極と負極の界面に生成した LiI が固体電解質の役割を果たす。しかし、ヨウ素は電気伝導率が低く、ヨウ素をそのまま正極として用いた場合には、電池の内部抵抗が著し

ことが特開昭 55-161370に開示されている。

発明が解決しようとする問題点

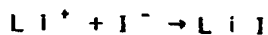
しかし、前記特開昭 55-161370に開示されている TTF -ヨウ素電荷移動錯体は、良電導性及び低ヨウ素蒸気圧を示すものの、この錯体を正極活物質として用いて得られた固定電解質電池は、放電容量がなお不十分であった。

その原因としては、例えば、リチウムを負極活物質として用いた場合、正極側で起こる電気化学反応



や、正極側、負極側にそれぞれ生成した I^- 、

Li^+ が結合して LiI を生成する反応



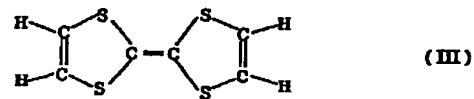
が十分に進行しない事が考えられる。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、前述の如き問題点を解決するこ

と大きく変わってしまう。そこでヨウ素を電子供与体と混合して電気伝導率の高い電荷移動錯体を生成させ、この電荷移動錯体を固体電解質電池の正極活物質として用いることがGUTMANN等(J. Electrochem. Soc., 114, 323(1967)及び115, 359(1968))により発表されて以来、各種の正極活物質としての電荷移動錯体が研究されている。

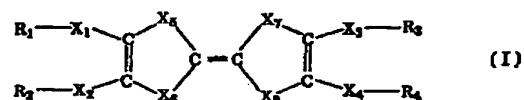
上述した電子供与体としては、下記式(III)



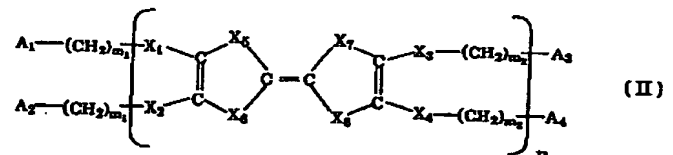
で表わされるテトラチアフルバレン(以下、 TTF と略す)が良く知られており、ヨウ素と電荷移動錯体を形成し、良電導性を示す。固体電解質電池の内部抵抗を減少させるために、この TTF とヨウ素の電荷移動錯体を正極活物質として用いる

とを目的として種々の電子供与体-ヨウ素電荷移動錯体の正極活物質としての有用性について検討した結果、

下記式(I)



で表わされる新規なフルバレン誘導体、又は、下記式(II)



で表わされる C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 の一部又は全部が架橋された新規なフルバレン誘導体はヨウ素と電荷移動錯体を容易に形成し、該電荷移動錯体を正極活物質として得られた固体電解質電池は保存性が良く、正極活物質の利用率が大きく、又、

放電容量も大きいことを見出し、本発明をなすに至った。

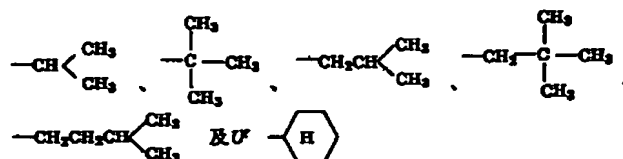
以下、本発明を詳細に説明する。

前記の式(I)中、 $X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表わす。 $R_1 \sim R_4$ としては空間的に嵩高い置換基が好ましく、それぞれ独立して2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数 3~10個、好ましくは 3~6 個のアルキル基、2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数 3~10個、好ましくは 3~6 個のアルケニル基、又は、炭素数 6~20個、好ましくは 6~15個のアリール基もしくはアラルキル基を表わす。

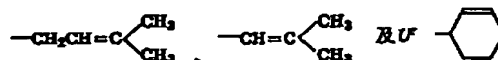
上述したアルキル基のうち、特に好ましいものとして、

および m_2 は、それぞれ独立して 3~10、好ましくは 3~6 の整数を n は 2~100 の数を表わす。
式(Ⅱ)で表わされるフルバレン誘導体は $C_1 \sim C_4$ の一部又は全部が、炭素数約 3~10のアルキレン鎖で架橋されており、その分子量は約 1,000~5 万であることが好ましい。

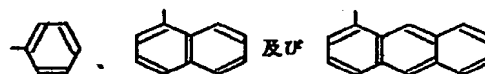
本発明の前記式(I)のフルバレン誘導体又は、式(Ⅱ)のフルバレン誘導体とヨウ素との電荷移動錯体は、該式(I)のフルバレン誘導体 1モル、又は、該式(Ⅱ)のフルバレン誘導体の構成モノマー単位 1モルに対して、ヨウ素を 2~15モル、好ましくは 5~10モル加えて均一に混合した後、そのままあるいは 40~80℃で 5~10時間加熱する方法、又はジクロロメタン、テトラクロロエタンなどの溶媒に式(I)又は(Ⅱ)のフルバレン誘導体とヨウ素を上述した混合割合で溶解し、その後、溶媒を蒸発させる方法などにより得ることが



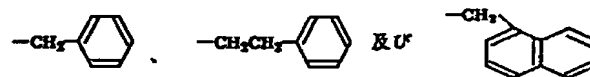
上記アルケニル基としては、



上記アリール基としては、



上記アラルキル基としては、



が例示される。

前記式(Ⅱ)中、 $X_1 \sim X_8$ は、それぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表わし、 $A_1 \sim A_4$ はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、 m_1

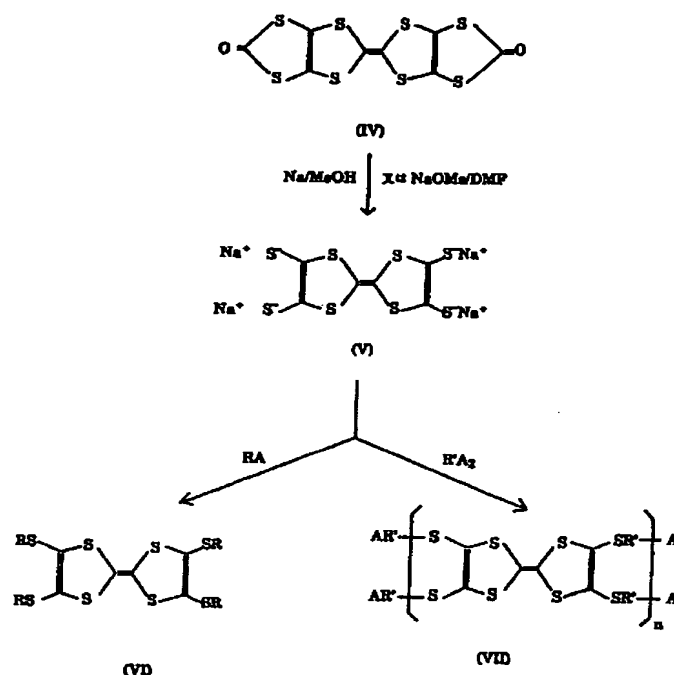
できる。

前記式(I)及び(Ⅱ)で表されるフルバレン誘導体は、例えば、G. Saito et. al., Chem. Lett., 441(1986)又は、G. Saito, J. Synth. Org. Chem. Jpn., 45, 502(1987)の方法によって合成することができる。

(I)については、例えば、氷冷メタノール中にアルゴン気流下ナトリウム塊を加えた後、室温でビス(カルボニルジチオ)テトラチアフルバレン(Ⅳ)を加え、そのまま4時間放置し、化合物(Ⅴ)にする。連続して、この化合物(Ⅴ)に炭素数 3乃至10のハロゲン化アルキル、炭素数 3乃至10のハロゲン化アルケニル、炭素数 6乃至20のハロゲン化アリール及び炭素数 6乃至20のハロゲン化アラルキルを加え、室温で一晩反応させ目的とする化合物(Ⅵ)を得る。

(Ⅱ)については、例えば、ナトリウムメトキ

シドを溶解した氷冷ジメチルホルムアミド (DMF) にアルゴン気流下室温で化合物 (IV) を加え、そのまま 4 時間攪拌し、化合物 (V) にする。続いて、炭素数 m_1 及び/又は m_2 のジハロゲン化アルキレンを加え、室温で一晩反応して化合物 (VI) を得る。



以下実施例でさらに詳しく説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

実施例 1 テトラチアベンジルテトラチアフルバレン (以下 TTC_7 (b) TTF と略記する) とヨウ素の電荷移動錯体の合成

氷冷メタノール 50 ㎖ 中に、アルゴン気流下 1.3 g のナトリウム塊を少量ずつ加えた後、室温に戻し 30 分間放置した。この溶液にビス(カルボニルジチオ)テトラチアフルバレン (以下 TTCO と略記する) 5 g を加え、室温にて 4 時間攪拌した。次いで、臭化ベンジル 8 ㎖ を滴下し室温で一晩放置し、テトラチアベンジルテトラチアフルバレンを得た。生成物をアセトニトリルから再結晶し、2.8 g の精製品を得た。

生成物については、 FD-MS (m/z) 測定により、692 (M^+)、また、 $^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3) より、 $\delta = 3.79$ (s, 8H), 7.19

~7.25 (m, 20H) の結果を得た。

得られた TTC_7 (b) TTF と TTC_7 (b) TTF 1 モルに対して 4.8 モルのヨウ素 (I_2) を乳鉢中でよくすり混ぜ 60℃ にて約 9 時間加熱して TTC_7 (b) TTF とヨウ素との電荷移動錯体 (TTC_7 (b) $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$) を得た。

実施例 2 テトラチアイソベンチルテトラチアフルバレン (以下 TTC_5 (i) TTF と略記する) とヨウ素の電荷移動錯体の合成

臭化ベンジル 8 ㎖ の代わりに、臭化イソベンチル 7 ㎖ を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてテトラチアイソベンチルテトラチアフルバレン 2.5 g を得た。

得られた TTC_5 (i) TTF と TTC_5 (i) TTF 1 モルに対して 4.8 モルのヨウ素を用い、実施例 1 と同様にして TTC_5 (i) TTF とヨウ素

との電荷移動錯体 (TTC_5 (I) $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$) を得た。

実施例3 ポリテトラチアベンチルテトラチアフルバレン (以下 PTTC_5 TTF と略記する) とヨウ素の電荷移動錯体の合成

氷冷したジメチルホルムアミド40mlにナトリウムメトキシド1.94gを溶解し、 TTCO 5gを加えた。室温で4時間攪拌した後、ジプロモベンタン5.98gを滴下し、室温で一晩放置し、ポリテトラチアベンチルテトラチアフルバレンを得た。得られた生成物をメタノールでよく洗浄した後、黒褐色の結晶品6.4gを得た。

生成物をIRにより分析したところ、 2920cm^{-1} にベンチル基のC-H伸縮によるピークを確認し、また、原料の TTCO のカルボニル基によるピークの消失を確認した。

100k Ω の抵抗を負荷した時の放電電圧の時間変化を測定した。結果を第2図に示した。又、第1表に各固体電解質電池の開路電圧及び初期内部抵抗を示した。

正 極 活 物 質	開路電圧 (V)	初期内部抵抗 (k Ω)
TTC_5 (b) $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.76	10
TTC_5 (i) $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.88	7
PTTC_5 $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.83	2
$\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.78	15

発明の効果

本発明のフルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体は、固体電解質電池の放電容量を増大させることができ、固体電解質電池の正極活物質として有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフルバレン誘導体とヨウ素

元素分析の結果は、C : H : S : Br = 34.79 : 2.59 : 52.10 : 10.52 であった。

得られた PTTC_5 TTF と PTTC_5 TTF の構成モノマー単位1モルに対して4.8モルのヨウ素を用い、実施例1と同様にして PTTC_5 TTF とヨウ素との電荷移動錯体 (PTTC_5 $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$) を得た。

試験例

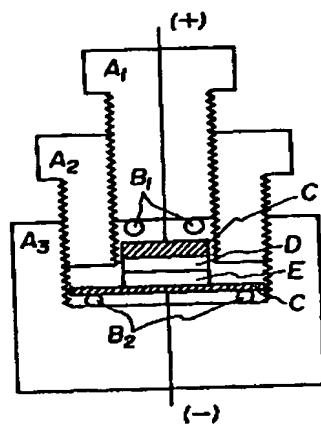
実施例1～3で得られた各電荷移動錯体を加圧 (400kg/cm²) 成型して直径1cmのディスク状ペレットをそれぞれ作成した。更に、比較のためにテトラチアフルバレンとヨウ素の電荷移動錯体を加圧成型して直径1cmのディスク状ペレットを作成した。各ディスク状ペレットを正極活物質に用いて、アルゴンガス雰囲気ドライボックス内で第1図に示した固体電解質電池をそれぞれ作成した。各固体電解質電池の放電特性をみるために、

の電荷移動錯体の正極活物質としての有用性を評価するために用いた固体電解質電池を示す。図中、 A_1 乃至 A_3 はテフロン製の容器、 B_1 および B_2 はパッキンを、Cはステンレス板 (集電体)、Dは正極ペレットおよびEは負極のリチウム板を示す。

第2図は、本発明のフルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体を正極活物質として用いて得た固体電解質電池およびテトラチアフルバレンとヨウ素の電荷移動錯体を正極活物質として用いて得た固体電解質電池の放電電圧の時間変化を示す図である。

代理人 (特許) 株式会社 川口 義雄
代理人 弁理士 中村 至
代理人 弁理士 船山 武夫
代理人 弁理士 船越 正夫

第 1 図



第 2 図

